

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :

H01B 1/12, C08G 73/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05687

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

4. Februar 1999 (04.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/04660

(22) Internationales Anmeldedatum:

24. Juli 1998 (24.07.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 32 383.9

25. Juli 1997 (25.07.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ZIPPER-  
LING KESSLER & CO. (GMBH & CO.) [DE/DE]; Ferdi-  
nand-Harten-Strasse 7, D-22949 Ammersbek (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WESSLING, Bernhard  
[DE/DE]; Wiesenweg 38, D-22941 Bargteheide (DE).(74) Anwälte: GROSS, Ulrich-Maria usw.; Uexküll & Stolberg,  
Beselerstrasse 4, D-22607 Hamburg (DE).(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

*Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.*

(54) Title: CHEMICAL COMPOUNDS MADE OF INTRINSICALLY CONDUCTIVE POLYMERS AND METALS

(54) Bezeichnung: CHEMISCHE VERBINDUNGEN VON INTRINSISCH LEITFÄHIGEN POLYMEREN MIT METALLEN

(57) Abstract

The invention relates to compounds made of conductive polymers, in particular polyanilines, and metals. The invention also relates to the production and use of these compounds.

(57) Zusammenfassung

Es werden Verbindungen von intrinsisch leitfähigen Polymeren, insbesondere Polyanilinen, mit Metallen, deren Herstellung sowie Anwendungen dieser Verbindungen beschrieben.

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Chemische Verbindungen von intrinsisch leitfähigen Polymeren  
mit Metallen

Die Erfindung betrifft chemische Verbindungen von intrinsisch leitfähigen Polymeren, insbesondere Polyanilinen, mit Metallen, deren Herstellung sowie Anwendungen dieser Verbindungen.

Verbindungen konjugierter bzw. intrinsisch leitfähiger Polymere, wie z.B. Polyanilinen (poly-Phenylenaminen), mit Metallen sind bisher nicht bekannt.

Unter den "konjugierten bzw. intrinsisch leitfähigen Polymeren", die eine Komponente der erfindungsgemäßen Verbindungen sind, werden solche organischen Polymere und deren Derivate verstanden, die polykonjugierte Bindungssysteme (z.B. Doppelbindungen, aromatische bzw. heteroaromatische Ringe oder Dreifachbindungen) aufweisen. Beispiele für solche Polymere sind Polydiacetylen, Polyacetylen (PAC), Polypyrrol (PPy), Polyanilin (PAni), Polythiophen (PTh), Polyisothianaphthen (PITN), Polyphenylenvinyl, Polyheteroarylenvinyl (PARV), wobei die Heteroarylen-Gruppe z.B. Thiophen oder Pyrrol sein kann, Poly-p-phenylen

(PpP), Polyphenylensulfid (PPS), Polyperinaphthalin (PPN), sowie deren Derivate (die z.B. aus substituierten Monomeren aufgebaut sind), deren Copolymere mit anderen Monomeren und deren physikalische Mischungen. Sie können in verschiedenen Zuständen vorliegen, die durch jeweils unterschiedliche Summenformeln beschrieben werden und durch (elektro-)chemische Reaktionen wie Oxidation, Reduktion, Säure-/Basereaktion oder Komplexbildung zumeist im wesentlichen reversibel ineinander überführt werden können. Diese Reaktionen werden in der Literatur gelegentlich auch als "Dotierung" bzw. "Kompensation" bezeichnet oder können als "Beladung" und "Entladung" analog zu den elektrochemischen Prozessen in Batterien angesehen werden. Zumindest einer der möglichen Zustände ist elektrisch sehr gut leitfähig, z.B. mit einer Leitfähigkeit von mehr als 1 S/cm (als reiner Stoff), so daß von intrinsisch leitfähigen Polymeren gesprochen werden kann.

Einen guten Überblick über bereits synthetisierte intrinsisch leitfähige Polymere, die erfindungsgemäß geeignet sind, findet man in Synthetic Metals, Hefte 17, 18 und 19 (1987) sowie Vol. 84-86 (1997).

Derartige leitfähige Polymere sind auch bereits bei der Metallisierung von Leiterplatten verwendet worden (siehe WO-A-97/20084). Auch im Korrosionsschutz haben sie Verwendung gefunden (siehe WO-A-95/00678).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, elektrisch leitfähige Verbindungen bereitzustellen, deren Leitfähigkeit gegenüber pH-Änderungen unempfindlicher ist als die von konventionellen leitfähigen Polymeren und die bei ihrer Verwendung in der Herstellung von Leiterplatten oder im Korrosionsschutz gegenüber konventionellen leitfähigen Polymeren Vorteile zeigen.

Diese Aufgabe wird durch die Verbindungen gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 gelöst. Die Erfindung bezieht sich ebenfalls auf das

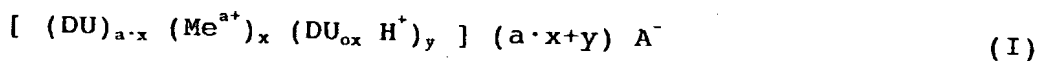
- 3 -

Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 12 und die Verwendung nach Anspruch 13.

Bei den erfindungsgemäßen Verbindungen handelt es sich um solche von intrinsisch leitfähigen Polymeren mit Metallen. Verbindungen dieses Typs sind bisher nicht bekannt.

Es wurde gefunden, daß intrinsisch leitfähige Polymere überraschenderweise echte chemische Verbindungen mit Metallen eingehen können und die hergestellten Polymer-Metall-Verbindungen ebenfalls elektrisch leitfähig sind.

Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen wird angenommen, daß die Verbindungen nach Art eines Copolymers der folgenden allgemeinen Formel (I) aufgebaut sind.



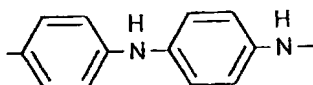
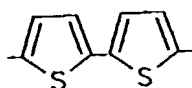
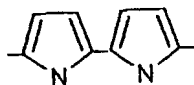
wobei

- 20 DU = eine Dimereinheit (dimer unit) des Polymers,
- DU<sub>ox</sub> = eine oxidierte Form der Dimereinheit,
- Me<sup>a+</sup> = ein Metallion der Wertigkeit a,
- a = die Wertigkeit des Metallions,
- x = eine ganze Zahl von 1 bis 10.000,
- 25 y = eine ganze Zahl von 0 bis 10.000,
- A<sup>-</sup> = ein Anion

bedeutet.

Es wird weiter davon ausgegangen, daß das Metall chemisch an die Dimereinheit gebunden ist und daß jede Dimereinheit in der Lage ist, ein einwertiges Metallion zu binden. Für die Bindung eines zweiwertigen Metallions sind hingegen mindestens zwei Dimereinheiten erforderlich. Die Dimereinheiten können auch in dotierter Form vorliegen. Beispiel für Dimereinheiten DU sind für Polypyrrol, Polythiophen, Polyacetylen und Polyanilin nachstehend angegeben.

- 4 -



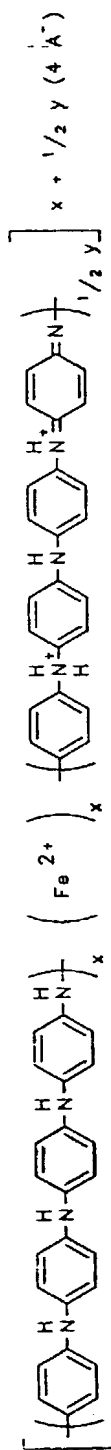
5

10

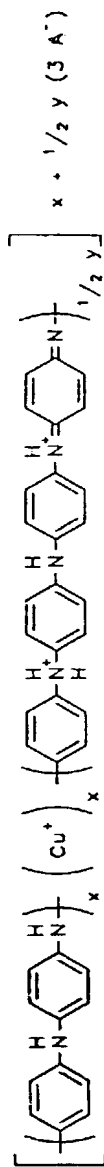
15

Als Anionen kommen insbesondere einwertige Anionen wie Chlorid,  
Toluolsulfonat oder Dodecylbenzolsulfonat, in Frage. Auch mehr-  
wertige Anionen sind möglich, die dann jedoch in entsprechend  
20 geringerer Anzahl vorliegen.

Danach entsprechen bevorzugte Verbindungen von Polyanilin mit  
Eisen und Kupfer vermutlich den folgenden Formeln (II) und (III).



(II)



(III)

- 6 -

In den erfindungsgemäßen Verbindungen liegen die Metalle in der Regel als ein- oder mehrwertige positive Ionen vor, wobei die exakte Oxidationsstufe nicht wesentlich ist für die Erfindung, sondern von den Umgebungsbedingungen abhängt. Das Metall kann  
5 z.B. infolge interner Redoxreaktion mit dem Polymer auch die Oxidationsstufe Null haben.

Als erfindungsgemäße Polymere sind allerdings solche ungeeignet, die nach dem Prinzip des "fish-kebab" aufgebaut sind, d.h. bei  
10 denen die elektronenreichen Monomereinheiten wie z.B. bei Polyphthalocyaninen aufeinander gestapelt ("stacked") sind.

Die Art der chemischen Bindung zwischen dem Metall und dem Polymer in den Verbindungen konnte bisher noch nicht aufgeklärt  
15 werden. Es könnte sich möglicherweise um eine Komplexbindung handeln. Jedenfalls sind stöchiometrisch definierte Verbindungen möglich mit einem Gehalt von knapp über Null bis zu 50 Mol-% eines einwertigen Ions, bis zu 25 Mol-% eines zweiwertigen Ions usw., bezogen auf Mole an Monomer in dem Polymer.

20 Bisher sind im Stand der Technik lediglich intrinsisch leitfähige Polymere bekannt, bei denen sich elektronenreiche Strukturelemente wie Doppelbindungen oder aromatische oder heteroaromatische Ringsysteme überlappen und die durch Protonierung mit  
25 Brönstedt-Säuren oder Oxidation mit Lewissäuren, d.h. durch eine sogenannte Dotierung, leitfähig gemacht werden. Es sind bisher jedoch keine Verbindungen bekannt, bei denen wie bei den erfindungsgemäßen Verbindungen chemische Bindungen zwischen dem Polymer und einem Metall vorliegen.

30 Die erfindungsgemäßen Verbindungen enthalten als Metall bevorzugt Eisen, Kupfer, Zink, Magnesium, Cadmium oder Zinn. Besonders bevorzugt sind dabei Eisen und Kupfer.



- 7 -

Als intrinsisch leitfähiges Polymer sind Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen, Polyphenylenvinyl und insbesondere Polyanilin bevorzugt.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen liegen bevorzugt in Form von Dispersionen in wäßrigen oder organischen Dispersionsmitteln oder in Form von sie enthaltenden Lacken oder Polymerblends vor. Die Polymerblends enthalten neben den erfindungsgemäßen Verbindungen weitere Polymere, Copolymere oder Polymermischungen, wie z.B.
- 10 Polyamide, Polyester, Polyether, wie Polyethylenoxide, Copolymer-Latices auf wäßriger Basis, wie z.B. Vinylacetatbutylacrylat, oder andere Copolymer-Latices, und/oder Polyvinylalkohole. Besonders bevorzugte weitere Polymere sind Polyamide.
- 15 Weiter sind Verbindungen von Polyanilin mit Kupfer, Eisen oder Zink bevorzugt, die als Dispersionen in N-Methylpyrrolidon und iso-Propanol bei spektroskopischer Untersuchung im UV-VIS-NIR-Bereich Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von
- 20 - Kupfer-Polyanilin-Verbindung :  $285 \pm 5$  nm,  
- Eisen-Polyanilin-Verbindung :  $280 \pm 5$  nm,  
- Zink-Polyanilin-Verbindung :  $332 \pm 5$  nm

haben.

- 25 Die erfindungsgemäßen Metall-Polymer-Verbindungen können hergestellt werden, indem

- 30 (a) eine Dispersion von intrinsisch leitfähigem Polymer mit dem ausgewählten Metall in elementarer Form in Kontakt gebracht wird, wobei
- (b) das Dispersionsmedium bewegt wird, um einen Stoffaustausch an der Grenzfläche zwischen Metall und Dispersion zu gewährleisten, und

- 8 -

(c) die Dispersion so lange mit dem Metall in Kontakt gebracht wird, bis sich die Metall-Polymer-Verbindung gebildet hat.

5 Zu (a) : Als Dispersionen kommen solche in Wasser oder wäßrigen Lösungsmitteln oder in organischen Lösungsmitteln in Frage. Geeignete Dispersionen sind z.B. in der WO-A-97/20084 und DE-C-38 34 526 beschrieben. Das Metall wird in elementarer Form, z.B. in Form von Folien, Platten oder Granalien, eingesetzt.

10 Zu (b) : Es ist wesentlich, daß das Dispersionsmedium bewegt wird, da es sonst lediglich zur Abscheidung von Schichten des leitfähigen Polymers auf dem Metall und nicht zur Bildung der erfindungsgemäßen Verbindungen kommt. Das Bewegen des Dispersionsmediums kann z.B. mittels üblicher Rührer oder auch durch  
15 Vorbeiströmen des Mediums an dem Metall erfolgen.

Zu (c) : Es hat sich gezeigt, daß ein kurzes Eintauchen des Metalles in eine Dispersion des ausgewählten Polymers nicht  
20 ausreicht, um die erfindungsgemäßen Verbindungen zu bilden. Vielmehr ist ein längerer Kontakt erforderlich. Die im Einzelfall erforderliche Dauer kann dadurch bestimmt werden, daß der Reaktionsverlauf z.B. durch UV-VIS-NIR-Spektroskopie verfolgt wird. Die Bildung von Metall-Polymer-Verbindung wird dabei durch eine  
25 stetige Veränderung des Spektrums angezeigt. Eine vollständige Reaktionen unter den gewählten Bedingungen ist dann erreicht, wenn sich im Spektrum keine weiteren Änderungen feststellen lassen.

30 In der Regel wird der Kontakt zwischen Metall und Polymerdispersion über einen Zeitraum von 0,1 bis 10.000 min und bevorzugt 1 bis 1.000 min durchgeführt.

An die Stufe (c) kann sich gegebenenfalls ein weiterer Schritt  
35 anschließen, mit dem die gebildete Metall-Polymer-Verbindung aus der Dispersion abgetrennt wird. Hierzu kann die Dispersion

- 9 -

beispielsweise filtriert und die abfiltrierte Metall-Polymerverbindung gewaschen und getrocknet werden.

5 Weiter können die erfindungsgemäßen Verbindungen auch dadurch hergestellt werden, indem eine Dispersion einer reduzierten Form des intrinsisch leitfähigen Polymers mit Ionen des ausgewählten Metalles in Kontakt gebracht wird. Zur Herstellung der reduzierten Form kann das Polymer z.B. mit Natriumborhydrid umgesetzt werden.

10 Der Reaktionsverlauf kann dabei wiederum z.B. spektroskopisch verfolgt werden, und nach Abschluß der Reaktion kann die gebildete Metall-Polymer-Verbindung in der oben beschriebenen Weise abgetrennt werden.

15 Die weiteren Untersuchungen der Bildung der Metall-Polymer-Verbindungen führten zu der Annahme, daß es auch bei Variation der Reaktionsbedingungen offenbar stets zu einem Elektronenübergang zwischen dem leitfähigen Polymer und dem Metall und somit  
20 zu einer Redoxreaktion zwischen diesen Ausgangsmaterialien kommt. Durch Veränderung der Reaktionsbedingungen können im Einzelfall Verbindungen erhalten werden, die sich z.B. durch andere Gehalte an gebundenem Metall auszeichnen. So kann z.B. der Gehalt an Metall über die Dauer des Kontaktes mit der Dispersion sowie das  
25 Ausmaß der Bewegung des Dispersionsmediums beeinflusst werden. Dabei werden mit längerer Reaktionsdauer und stärkerer Bewegung höhere Metallgehalte in den hergestellten Verbindungen erzielt.

Die im folgenden und in den Beispielen angegebenen Herstellungs-  
30 weisen beziehen sich auf Polyanilin, sie können aber auch auf andere intrinsisch leitfähige Polymere übertragen werden.

Eine nähere Untersuchung des Reaktionsvorgangs bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Metall-Polymer-Verbindungen  
35 erfolgte, indem man eine Dispersion von Polyanilin in einem Gemisch aus N-Methylpyrrolidon (NMP) und iso-Propanol, wie sie

- 10 -

in der DE-C-38 34 526 offenbart ist, mit Metallstücken aus Kupfer, Eisen und Zink versetzte und diese unter stetigem Rühren regelmäßig spektroskopisch untersuchte (Beispiel 1). Es ergaben sich dabei die als Fig. 1 bis 3 bezeichneten Spektren der Ausgangsmischung sowie der im Verlauf der Reaktionen aufgenommenen veränderten Spektren. In Fig. 4 sind das Ausgangsspektrum sowie die Endspektren übereinander gelagert, um die aufgetretenen Veränderungen zu verdeutlichen.

10 Dabei ist bemerkenswert, daß jede Metall-Polyanilin-Verbindung ein anderes Spektrum ergab. Das legt die Annahme nahe, daß jede Verbindung eine andere Struktur hat und andere Wechselwirkungen zwischen den Elektronen des Polyanilins und des Metalls auftreten. Die kontinuierliche Veränderung der Spektren zeigte den  
15 Reaktionsverlauf, d.h. die Bildung der neuen chemischen Verbindungen an.

Die Veränderung der Spektren folgte bei allen Reaktionen einem einheitlichen Muster. Die Intensität der Bande des Polyanilins  
20 bei etwa 800 nm nahm in allen Fällen ab. Im Falle der Fe-Verbindung wurde das Maximum der Bande zu höheren Wellenlängen verschoben, im Falle des Kupfers zu niedrigeren Wellenlängen und im Falle von Zink verschwand die Bande vollständig, und es war nur noch die Bande bei ca. 640 nm sichtbar.

25 Die Bande bei ca. 430 nm nahm ebenfalls in allen Fällen an Intensität ab, im Falle des Fe wiederum schwächer als bei Cu und Zn.

30 Die Bande bei ca. 325 nm sowie die Schulter bei 280 nm wurden in allen Fällen verstärkt. In allen Fällen zeigten sich klare isosbestische Punkte. Bei Fe bildete sich ein neues Absorptionsmaximum bei 280 nm mit einer Schulter bei 320 nm, bei Cu ein sehr starkes Maximum (stärker als bei Fe) bei ca. 282 nm (keine  
35 Feinstruktur), bei Zn ein Maximum bei 332 nm (das etwa so stark ist wie die Schulter der Fe-Verbindung), während die Zn-Ver-

- 11 -

bindung bei 280 nm, wo die Fe-Verbindung ein starkes Maximum aufweist, nur eine schwache Schulter zeigt.

Zum Vergleich untersuchte Mischungen von Dispersionen von reinen leitfähigen Polymeren mit Ionen des entsprechenden Metalls ergaben Spektren, die denen der reinen Polymere entsprachen und sich somit signifikant von den Spektren der erfindungsgemäßen Verbindungen unterschieden. Dies ist ein weiterer Beleg für die Bildung der Metall-Polymer-Verbindungen.

10

In einem anderen Experiment (Beispiel 2) wurden die Reaktionen von Metallen in einer wäßrigen Dispersion von Polyanilin ausgeführt. Für die einzelnen Metalle wurden nach Beendigung der Reaktion die in der Tabelle 1 zu Beispiel 2 angegebenen Konzentrationen in der Dispersion gefunden. Nach Ausflockung des dispergierten Polyanilins wurde eine deutlich niedrigere Menge an Metallionen in Lösung gefunden, was belegt, daß der überwiegende Teil im Polyanilin gebunden vorliegt.

Weiter zeigt Tabelle 2 zu Beispiel 2 ein merkwürdiges Verhalten, das noch nicht ganz verstanden ist. Spalten (A), (B) und (C) zeigen den pH-Wert der wäßrigen Polyanilin-Dispersion (Ausgangswert: 3,2) (A) nach der Reaktion, (B) nach Verdünnung der Dispersion (1:20 zum Zwecke der spektroskopischen Untersuchung) und (C) nach Stehenlassen über einen Monat hinweg. Zunächst fällt auf, daß bei einigen Metallen, nämlich Sn und Fe unter (A) keine oder fast keine pH-Änderung gegenüber dem Ausgangswert zu verzeichnen ist. Bei anderen Metallen wie Cu oder Zn tritt eine deutliche pH-Steigerung und bei Cd und Mg sogar eine deutliche Änderung zu pH-Werten von mehr als 7 auf.

Bei der Verdünnung in Wasser ergibt sich der erwartete Effekt (B), nicht so jedoch beim Stehenlassen über einen Monat (C). Einige Dispersionen blieben pH-stabil, andere zeigten einen steigenden und wiederum andere einen fallenden pH-Wert.

- 12 -

- Es ist bekannt, daß reines Polyanilin bei einem pH-Wert von 3,5 bis 4 einen Farbwechsel von Grün nach Blau zeigt und somit bei höheren pH-Werten ein blaue Farbe hat. Demgegenüber zeigen die erhaltenen Verbindungen völlig überraschende Farben. Während die
- 5 Cu-Verbindung schon bei pH 5-6 und die Mg-Verbindung bei pH 7-10 blau sind, ist die Zn-Verbindung bei einem pH von 5-6 grün. Die Cd-Verbindung ist ebenfalls grün, obwohl sie einen pH von teilweise mehr als 7 bewirkte.
- 10 Die pH-Änderungen, die generell in Richtung eines höheren pH tendieren, sind mit Ausnahme von Mg, wo als Nebenreaktion eine Wasserstoffentwicklung auftritt, derzeit ebenfalls nicht verstanden. Wenn man annähme, daß das Metall bei der Bindung an das Polymer entsprechende Protonen ersetzen würde, so müßten diese
- 15 frei werden und den pH-Wert senken. Dies ist offenbar jedoch nicht der Fall. Stattdessen werden Protonen offenbar verbraucht, wie die Steigerung des pH-Wertes zeigt. Dieses Verhalten könnte unter der Annahme erklärt werden, daß es bei der Ausbildung der erfindungsgemäßen Verbindungen zu einem echten Elektronen-
- 20 austausch zwischen dem Metall und dem Polyanilin kommt, wodurch letzteres zu Leucoemeraldin reduziert wird. Dieser Vorgang könnte somit für die Bildung der neuen Verbindungsklasse charakteristisch sein.
- 25 Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich weiter dadurch aus, daß aus ihnen das Metall nicht extrahiert werden kann. So konnte z.B. nach Suspendierung von Eisen-Polyanilin-Verbindung in Wasser und Abtrennen der Verbindung nahezu kein Eisen im Wasser nachgewiesen werden.
- 30 Für industrielle Maßstäbe eignet sich besonders die in Beispiel 3 beschriebene Herstellung der erfindungsgemäßen Metall-Polymer-Verbindungen. Es hat sich auch gezeigt, daß man nicht unbedingt in allen Fällen ein Verbindung benötigt, die die maximal bindbare
- 35 Menge an Metall enthält. In vielen Fällen sind Verbindungen, die eine geringere Menge enthalten, ausreichend.

Die weiteren Untersuchungen zeigten, daß die hergestellten erfindungsgemäßen Verbindungen im Rahmen der Meßgenauigkeit wie das vergleichbare metallfreie Polyanilin leitfähig und auch vergleichbar gut dispergierbar sind (siehe Tabelle 3 zu Beispiel 3).

Die Metallverbindungen haben überdies interessante, für die praktische Anwendung bedeutsame Eigenschaften. Sie können z.B. als elektrische Leiter oder als Komponente von antistatischen oder leitfähigen Beschichtungen eingesetzt werden. Weiter können sie unter anderem bei der Abschirmung von elektromagnetischen Wellen (EMI-Abschirmung) oder dem Schutz vor statischen Aufladungen z. B. als Folien verwendet werden. Weiter können aus ihnen elektrische Bauelementen und Sensoren hergestellt werden. Bei allen diesen Anwendungen werden die Metall-Polymer-Verbindungen in üblicher Weise wie die entsprechenden leitfähigen Polymere eingesetzt. In der Regel werden sie daher nach einer etwaigen Überführung in einen Polymerblend in geeigneter Weise verformt und zu den gewünschten Gegenständen, wie Folien oder elektrischen Leitern oder Bauelementen, verarbeitet oder sie werden in geeignete Zusammensetzungen eingearbeitet, um z.B. Beschichtungsmassen zu erhalten, die dann in üblicher Weise weiterverarbeitet werden.

Die Erfindung betrifft insbesondere die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen bei der Metallisierung von Substraten, bei der Herstellung von elektrischen Leiterplatten und beim Schutz metallischer Gegenstände vor Korrosion. Dabei wird bei der Metallisierung die Verbindung auf das ausgewählte Substrat aufgebracht und danach wird das beschichtete Substrat mit Metallisierungslösung in Kontakt gebracht, um die Metallabscheidung zu erzielen. Bei der Herstellung elektrischer Leiterplatten wird die erfindungsgemäße Verbindung ebenfalls als Vorbehandlung auf die Leiterplatte aufgebracht und die Leiterplatte wird dann in üblicher Weise metallisiert, insbesondere verzinnt. Besonders geeignet ist in diesem Zusammenhang die Verwendung von Kupfer-

- 14 -

Polyanilin-Verbindung, die zu einer ausgezeichneten Lötbarkeit bei den hergestellten Leiterplatten führt. Beim Korrosionsschutz werden Zusammensetzungen mit Gehalt an erfindungsgemäßer Verbindung, wie z.B. Lacke, auf den zu schützenden metallischen Gegenstand aufgebracht. Hieran können sich übliche weitere Schritte zum Korrosionsschutz anschließen (siehe insbesondere WO-A-95/00678).

In all diesen Fällen werden vorzugsweise Suspensionen der erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt.

Weiter führt beispielsweise eine vor der chemischen Zinnabscheidung aus entsprechenden Zinn-Bädern erfolgende Vorbehandlung von Leiterplatten mit einer wässrigen Dispersion der erfindungsgemäßen Cu-Polyanilin-Verbindung zu einer Lötbarkeit der Leiterplatten über einen sehr weiten Bereich der Zinnkonzentration, wie Figur 6 zu Beispiel 4 zeigt. Eine Cu-freie übliche Polyanilin-Dispersion führt demgegenüber in der Praxis zu Unregelmäßigkeiten und nicht reproduzierbaren Lötergebnissen und ab Konzentrationen von 0,02 mol Cu/Liter Zinnbad zu nicht lötfähigen Zinn-Endoberflächen. Bei Verwendung einer konventionellen Polyanilin-Dispersion entsprechend WO 97/20084 als Vorbehandlung vor der chemischen Zinnabscheidung ergibt sich zwar eine Verbesserung gegenüber konventionellen chemischen Zinnabscheidungsverfahren ohne Vorbehandlung mit leitfähigen Polymeren, die Lötbarkeit ist aber unterhalb 20 g Zinn/Liter Zinnbad nicht mehr gegeben. Das Cu:Sn-Verhältnis beträgt höchstens nur 1,6:1, obwohl für 100%ige Lötbarkeit über den gesamten Bereich der Sn- und Cu-Konzentration hinweg ein Verhältnis von größer oder gleich 2,0:1 erforderlich ist.

Weiter können Korrosionsschutzverfahren deutlich schneller und reproduzierbarer durchgeführt werden, wenn man Zusammensetzungen einsetzt, die erfindungsgemäße Verbindungen und bevorzugt eine Fe-Polyanilin-Verbindung anstelle von konventionellem metallfreien Polyanilin enthalten. Für diese Zwecke reicht bereits ein



- 15 -

0,05 - 0,4 % Gewichtsprozent Fe enthaltendes Polyanilin (dies entspricht etwa 15 Fe-Ionen pro Primärpartikel). Ein bevorzugtes Korrosionsschutzverfahren ist in der WO 95/00678 beschrieben, dessen gesamte Offenbarung durch Bezugnahme in diese Anmeldung  
5 aufgenommen wird.

Diese Vorzüge gelten insbesondere für polyanilin-haltige Lacke auf wäßriger Basis. Hier haben wäßrige Lacke eher den Nachteil, daß sie beim Auftragen und Trocknen Korrosionsprozesse in Gang  
10 setzen, anstatt diese zu verhindern. Dies ist daran erkennbar, daß sich während des Trockenvorganges des auf eisenhaltigen Werkstoffen aufgetragenen Lacks Rost bildet. Verwendet man hingegen insbesondere eine erfindungsgemäße Fe-Polyanilin-Verbindung, so wird diese Rostbildung nicht beobachtet.

15 Schließlich ist der Korrosionsschutz von Leichtmetallen, wie Mg und seinen Legierungen, mit intrinsisch leitfähigen Polymeren, wie Polyanilin, nicht oder nur schlecht möglich. Verwendet man hingegen z.B. eine Mg-Polyanilin-Verbindung, so erreicht man eine  
20 ausgezeichnete Passivität gegenüber korrosiven Medien, wie die Durchführung eines Salzsprühtest nach DIN 50021 an der deutlich verminderten Bildung von weißen Mg-Korrosionsprodukten, wie vornehmlich Magnesiumoxiden und -hydroxiden, zeigt.

25 Polyanilin ist im übrigen bekannt dafür, daß es seine Leitfähigkeit mit dem pH-Wert des umgebenden Mediums ändert. Bei einem pH von 7 beispielsweise hat es seine Leitfähigkeit, wenn dünne Filme gemessen werden, komplett verloren und weist z.B. nur noch  $10^{-9}$  S/cm auf. Die erfindungsgemäßen Metall-Polymer-Verbindungen  
30 besitzen die Eigenschaft, gegenüber einer pH-Änderung wesentlich langsamer zu reagieren. So haben Pulver von Eisen-Polyanilin-Verbindungen eine Ausgangsleitfähigkeit (als Preßling) von z.B. 5 S/cm. Nach einer Suspendierung in wäßrigen Medien bei pH-Werten von 3, 7 bzw. 9 und anschließender Trocknung ergeben sich  
35 Leitfähigkeiten von 0,034, 0,032 bzw. 0,004 S/cm. Polyanilin-Pulver wies demgegenüber bei pH 7 beispielsweise nur eine

- 16 -

Leitfähigkeit von 0,0004 S/cm auf, d.h. die Leitfähigkeit ist um einen Faktor von etwa 100 geringer.

Die Erfindung wird im folgenden anhand von Beispielen näher  
5 erläutert.

#### Beispiele:

##### 10 Beispiel 1

Eine kolloidale Dispersion von Polyanilin in organischen Lösungsmitteln, erhältlich als ORMECON<sup>®</sup> 900132 von Ormecon Chemie, Deutschland, wurde zunächst im Verhältnis 1:10 mit iso-Propanol  
15 verdünnt und in einer Quarzglasküvette (für Spektroskopie) im UV-VIS-NR-Bereich spektroskopisch untersucht. Das erhaltene Absorptionsspektrum ist in Fig. 4 mit "ORMECON<sup>®</sup> 900132" bezeichnet.

Anschließend wurden entsprechende Dispersionen angesetzt und mit  
20 den Metallen Fe, Cu und Zn, in Form von Streifen unter stetigem Rühren versetzt. Es wurden regelmäßig Proben entnommen und spektroskopisch untersucht. Es ergaben sich die in Figur 1 für Kupfer, Figur 2 für Eisen und Figur 3 für Zink erhaltenen Spektren, wobei in den Figuren jeweils mit o das Ausgangsspektrum  
25 und mit x das Endspektrum bezeichnet ist. Es wurden alle 5 Minuten Spektren aufgenommen, und nach etwas mehr als 1 Stunde war keine Veränderung mehr erkennbar, was das Ende der Reaktion und den Erhalt des Endspektrums anzeigte. Zur Verdeutlichung der aufgetretenen Veränderungen zeigt Figur 4 das Ausgangsspektrum  
30 für ORMECON<sup>®</sup> 900132 und die resultierenden Endspektren für die verschiedenen Metall-Polyanilin-Verbindungen, wobei "Pani" für Polyanilin steht.

Beispiel 2

Eine wäßrige Dispersion von Polyanilin, die 0,013 Mol p-Toluolsulfonsäure enthält und als ORMECON<sup>®</sup> PCB 7000 von Ormecon Chemie, Deutschland, erhältlich ist, wurde im Verhältnis 1:20 mit Wasser verdünnt und 12 h lang mit Platten oder Granalien verschiedener Metalle versetzt. In den resultierenden Dispersionen wurden die Metallgehalte teilweise mittels Plasma-Atomemissionsspektalanalyse untersucht. Von den erhaltenen Konzentrationen wurde der für das jeweilige Metall ermittelte Basiswert gemäß Tabelle 1 abgezogen, um eine bessere Aussage über den Metallgehalt der erzeugten Verbindungen machen zu können, und die erhaltenen korrigierten Werte sind in der Tabelle 2 unter "AE" angegeben.

Für einen Vergleich dieser Werte mit nach naßchemischen Methoden gewonnenen Daten wurden nach Beendigung der Reaktion bei Cu und Fe getrennt voneinander die folgenden Schritte durchgeführt

(a) Ausflocken der Dispersion mit NaCl, Abfiltrieren und quantitative Bestimmung des Metallgehalts in dem Filtrat durch Titration mit wäßriger Dinatrium-Ethylen-diamintetraessigsäure-Lösung (Titriplex (III) von Merck, Deutschland), wobei als Indikatoren für Eisen 5-Sulfosalicylsäure, für Kupfer 4-(2-Pyridylazo)-resorcin, für Zinn Xylenolorange und für Eisen eine Indikator-Puffer-Tablette von Merck, Deutschland, eingesetzt wurden.

(b) Zum Vergleich wurde ein oxidativer Aufschluß der gesamten Dispersion mittels HNO<sub>3</sub> und eine quantitative Bestimmung des Metallgehaltes in der erhaltenen Mischung, wie bei (a) beschrieben, durchgeführt.

Schließlich wurde nach Beendigung der Reaktionen der "Basiswert", d.h. der Grad der Auflösung von Metall bestimmt, welcher alleinig

durch Kontakt mit der in der Dispersion vorhandenen p-Toluolsulfonsäure herrührt. Hierzu wurde

- (c) eine wäßrige 0,013 molare Lösung von p-Toluolsulfonsäure mit den Metallen versetzt, und der resultierende Gehalt der Lösung an Metall wurde wie bei (a) und mittels Atomemissionsspektralanalyse bestimmt.

Die nach (a), (b) und (c) bestimmten Metallkonzentrationen sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die naßchemisch nach (b) ermittelte Konzentration setzt sich aus dem Basiswert und dem im Polyanilin gebundenen Metall zusammen. Der gegenüber dem Basiswert deutlich höhere Wert zeigt im übrigen, daß im Vergleich zu der durch die vorhandene Säure erfolgenden Metallablösung überwiegend eine chemische Reaktion zwischen Polyanilin und dem Metall erfolgt. Die ebenfalls naßchemisch nach (a) bestimmten Werte belegen, daß nicht wesentlich mehr Metall als bei der Basiswert-Ermittlung in Lösung geht.

Tabelle 1

Metall	Konz. nach Ausflocken mit NaCl (mg/l) (naßchemisch)	Konz. nach oxidativem Aufschluß (mg/l) (naßchemisch)	Basiswert (mg/l)	
			AE	Naßchemisch
Cu	38,13 ( $\pm$ 3,81)	50,9 ( $\pm$ 5)	24,34	28,8
Fe	9,05 ( $\pm$ 0,3)	61,3 ( $\pm$ 2,15)	14,71	27,8
Zn	-	-	11,24	11,6
Mg	-	-	32,6	25,4

In der nachstehenden Tabelle 2 sind unter "AE" und "naßchemisch" die jeweils gefundenen Nettowerte angegeben, die durch Abzug der Basiswerte von den Bruttokonzentrationen erhalten wurden.

Die Resultate der Atomemissionsspektralanalyse "AE" zeigen eine gute Übereinstimmung mit den naßchemisch ermittelten Ergebnissen.

- 19 -

Weiter sind in Tabelle 2 der prozentuale Gehalt in Gew.-% an Metall bestimmt auf naßchemischem Wege oder mittels Plasma-Atomemissionsspektralanalyse "AE", die errechnete Anzahl an Dimeren pro Metallion, die Farben der erhaltenen Dispersionen der  
5 Metall-Polymer-Verbindungen nach Beendigung der Reaktion und nach einem Monat sowie unter (A), (B) und (C) die pH-Werte der wäßrigen Polyanilin-Dispersion (Ausgangswert: 3,2) (A) nach der Reaktion, (B) nach Verdünnung der Dispersion (1:20 zum Zwecke der spektroskopischen Untersuchung) und (C) nach Stehenlassen über  
10 einen Monat hinweg angegeben.

Tabelle 2

Probe	AE (mg/l)	naßchemisch (mg/l)	% Metall in Polyanilin AE/naßchemisch	Dimere pro Metallion	Farbe nach Reaktion	(A) pH	(B) pH (1:20)	(C) nach 1 Monat	Farbe nach 1 Monat
Kupfer	22,73	22,1	42 / 41	0,25	blau	5,3	5,7	6,0	blau
Eisen	46,15	33,5	85 / 62	0,1	grün	3,1	5,1	5,8	grün
Zink	18,32	24,6	34 / 45	0,36	grün	6,4	7,5- > 5,7*	5,7	grün
Magnesium	12,76	12,1	24 / 22	0,22	blau-violett	9,7	8,7	6,8	grün
Zinn	-	-	-	-	gelbgrün	3,2	4,9	4,9	gelbgrün
Cadmium	-	-	-	-	gelbgrün	7,3	7,2	6,4	gelbgrün
Ormecon PCB 7000	-	-	-	-	-	3,2	5,0	5,4	-

\* fällt sehr schnell ab nach dem Verdünnen

Beispiel 3

Polyanilin wurde gemäß den in der WO 89/02155 beschriebenen Verfahrenswesen hergestellt. Die fertige Reaktions-Suspension wurde nach dem Aufwärmen aber noch nicht filtriert, sondern in mehrere Proben aufgeteilt. In diese Proben wurden jeweils Kupfer-, Eisen-, Zink- und Magnesium-Platten eingehängt. Nach 12 h unter stetigem Rühren hatte sich das Gewicht der Metall-Platten wie aus der nachstehenden Tabelle 3 ersichtlich verringert. Die erhaltenen Suspensionen wurden danach filtriert und wie in der WO-A-89/02155 und der US-A-5,281,363 beschrieben aufgearbeitet. Dabei wurde mehrmals mit Wasser und p-Toluolsulfonsäure-Lösung gewaschen und anschließend getrocknet. Die Filtrate und die nach insgesamt 4 Waschungen erhaltenen kombinierten Waschwässer wurden auf ihren Metallgehalt hin naßchemisch analysiert; die gefundenen Gehalte sind in Tabelle 3 angegeben. Die resultierenden, trockenen Pulver wurden elementaranalytisch charakterisiert und auf ihre Leitfähigkeit untersucht (siehe Tabelle 3). Ein Vergleich des absoluten Gewichtsverlusts an Metall mit der absoluten Menge des im isolierten trockenen Pulvers gebundenen Metalls und der Absolut-Menge des in Filtraten/Waschwässern nicht gebundenen Teils des aufgelösten Metalls ergab die in Tabelle 3 angegebene "Abweichung".

Tabelle 3

Metall	Gewichts- verlust [g]	Metall in Lösung [g]	Trockenmasse PAni [g]	Metall gebunden [% g], Elementaranalyse	Abweichung (%)	Metall gebunden* [g]	Anzahl Dimere pro Metallion*	Leitfähigkeit (S/cm)
Kupfer	10,6	7,6	217	1,24 / 2,7	2,55	3	12	5
Eisen	32,2	14,6	210	0,05 / 0,1	54,3	17,6	2	5
Zink	19,7	10,4	119	0,15 / 0,3	0,6	9,3	2,4	8
Magnesium	39,8	37,7	116	0,24 / 0,09	7	2,2	3,6	3

\* Hypothetische Werte unter der Annahme, daß das nicht in den Lösungen befindliche Metall in Polyanilin gebunden ist

- Trockenmasse PAni: Masse des eingesetzten Polyanilins



- 23 -

Hiernach ergeben sich für alle Metalle außer Eisen gute Bilanzen, d.h. es kann innerhalb eines akzeptablen Fehlers (angesichts der zahlreichen potentiellen Verluste bei den Waschungen und Filtrationen) die abreagierte Metallmenge entweder in Lösung oder  
5 gebunden im Pulver gefunden werden. Trotz zahlreicher Wiederholungen blieb bei Eisen jedoch eine Diskrepanz. Da die Analyse des Eisens in Lösung unproblematisch ist, scheint die Bindung an das Polyanilin so stark ist, daß flüchtige Oligomerverbindungen gebildet werden und damit bei der pyrolytischen Probearbeitung  
10 Fe-Anteile der Analyse entzogen werden. Hierzu gibt es entsprechende Beobachtungen.

#### Beispiel 4

15 Es wurden Leiterplatten, die eine Teststruktur aufwiesen und bis zur Stufe des gehärteten Lötstoplacks gefertigt waren, auf 3 verschiedene Arten behandelt:

- 20 1. Ätzen; Spülen; chemisches Verzinnen mit einem Zinnbad auf Basis von Zinn-Salzen, Methansulfonsäure und Thioharnstoff, erhältlich als UNIKRON OA8 von der Firma Cimatech, Deutschland.
  - 25 2. Ätzen; Spülen; 1 minütige Vorbehandlung mit einer wäßrigen Dispersion von Polyanilin, erhältlich als ORMECON<sup>®</sup> PCB 7000 von Ormecon Chemie, Deutschland; Spülen; Verzinnen mit UNIKRON OA8.
  - 30 3. Ätzen; Spülen; Vorbehandlung mit einer wäßrigen Dispersion von Cu-Polyanilin-Verbindung, die durch Umsetzung von einer wäßrigen Dispersion ORMECON<sup>®</sup> PCB 7000 mit Cu für 16 h gemäß Beispiel 2 hergestellt wurde; Spülen; Verzinnen mit UNIKRON OA8.
- 35 In allen 3 Versuchsreihen wurden soviele Platten verarbeitet, bis 1 m<sup>2</sup> Cu/1 UNIKRON OA8 behandelt war. Die Cu- und Sn-Konzen-

- 24 -

trationen wurden bestimmt und graphisch gegen die verzinnte Kupferoberfläche pro 1 Verzinnungsbad aufgetragen.

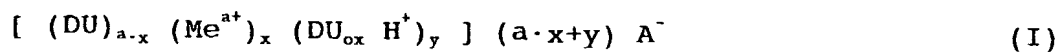
Die erhaltenen Kurven für die Versuchsreihen 1 und 2 sind  
5 praktisch identisch und in der Figur 5 dargestellt. Sie zeigen eine nicht-lineare Entwicklung der Cu- und Sn-Konzentrationen. Die Lötfähigkeit (nach Alterung 4 h/155 °C, 3mal Umschmelzen im reflow-Ofen, Löttest auf der Lötwellen und Beurteilung nach IPC-A 600 C-D) ist praktisch ab 0,25 m<sup>2</sup> Cu/l Bad (= 0,03 mol Cu bzw.  
10 0,015 mol Sn/l) nicht mehr gegeben. Das Molverhältnis Cu:Sn beträgt anfänglich 1:1 und verändert sich dann nicht-linear bis auf über 2,5:1.

Demgegenüber war bei der Versuchsreihe 3 mit erfindungsgemäßer  
15 Cu-Polyanilin-Verbindung ein völlig anderes Verhalten feststellbar, wie Figur 6 zeigt. Bei ihr erfolgte eine lineare Veränderung der Cu- und Sn-Konzentrationen über den gesamten Bereich mit einem Verhältnis Cu:Sn von 2,2:1, was praktisch dem Idealwert von 2:1 und damit einer Bruttoreaktion  $2 \text{ Cu}^0 + \text{Sn}^{2+} \rightarrow \text{Sn}^0 + 2 \text{ Cu}^+$   
20 entspricht. Bis zu einer Verzinnung von 1 m<sup>2</sup> Cu/l Zinnbad und darüber hinaus (also bis 0,2 mol Cu bzw. 0,09 mol Zinn/l und sogar darüber hinaus) war eine sichere Lötfähigkeit gegeben, d.h. 100 % der Löcher der Platte waren korrekt benetzt und durchgestiegen.

### Patentansprüche

1. Chemische Verbindungen von intrinsisch leitfähigen Polymeren mit Metallen.
2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das intrinsisch leitfähige Polymer Polyacetylen, Polypyrrol, Polythiophen, Polyphenylenvinyliden oder Polyanilin ist.
3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall Eisen, Kupfer, Zink, Magnesium, Cadmium oder Zinn ist.
4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind, indem
  - (a) eine Dispersion von intrinsisch leitfähigem Polymer mit dem ausgewählten Metall in elementarer Form in Kontakt gebracht wird, wobei
  - (b) das Dispersionsmedium bewegt wird, um einen Stoffaustausch an der Grenzfläche zwischen Metall und Dispersion zu gewährleisten, und
  - (c) die Dispersion so lange mit dem Metall in Kontakt gebracht wird, bis sich die Metall-Polymer-Verbindung gebildet hat.
5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie der folgenden allgemeinen Formel I entsprechen

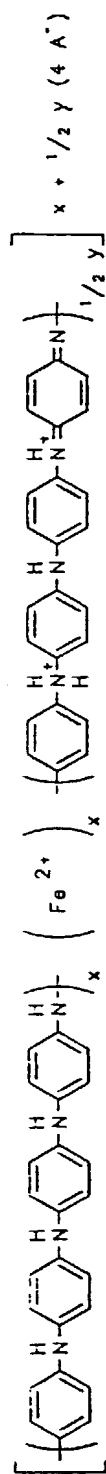
- 26 -



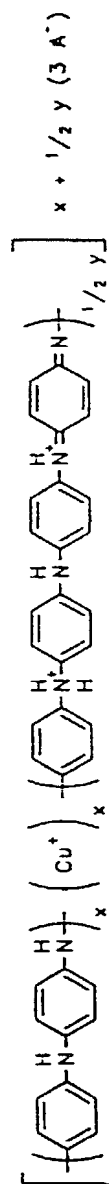
wobei

DU = eine Dimereinheit des Polymers,  
 DU<sub>ox</sub> = eine oxidierte Form der Dimereinheit,  
 Me<sup>a+</sup> = ein Metallion der Wertigkeit a,  
 a = die Wertigkeit des Metallions,  
 x = eine ganze Zahl von 1 bis 10.000,  
 y = eine ganze Zahl von 0 bis 10.000, und  
 A<sup>-</sup> = ein Anion  
 bedeutet.

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie den folgenden allgemeinen Formeln II oder III entsprechen



(II)



(III)

- 28 -

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Form von Dispersionen in wäßrigen oder organischen Dispersionsmitteln oder in Form von sie enthaltenden Lacken oder Polymerblends vorliegen.

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es Verbindungen von Polyanilin mit Kupfer, Eisen oder Zink sind, die als Dispersionen in N-Methylpyrrolidon und iso-Propanol bei spektroskopischer Untersuchung im UV-VIS-NIR-Bereich Absorptionsmaxima bei Wellenlängen von

- Kupfer-Polyanilin-Verbindung :  $285 \pm 5$  nm,
- Eisen-Polyanilin-Verbindung :  $280 \pm 5$  nm,
- Zink-Polyanilin-Verbindung :  $332 \pm 5$  nm

haben.

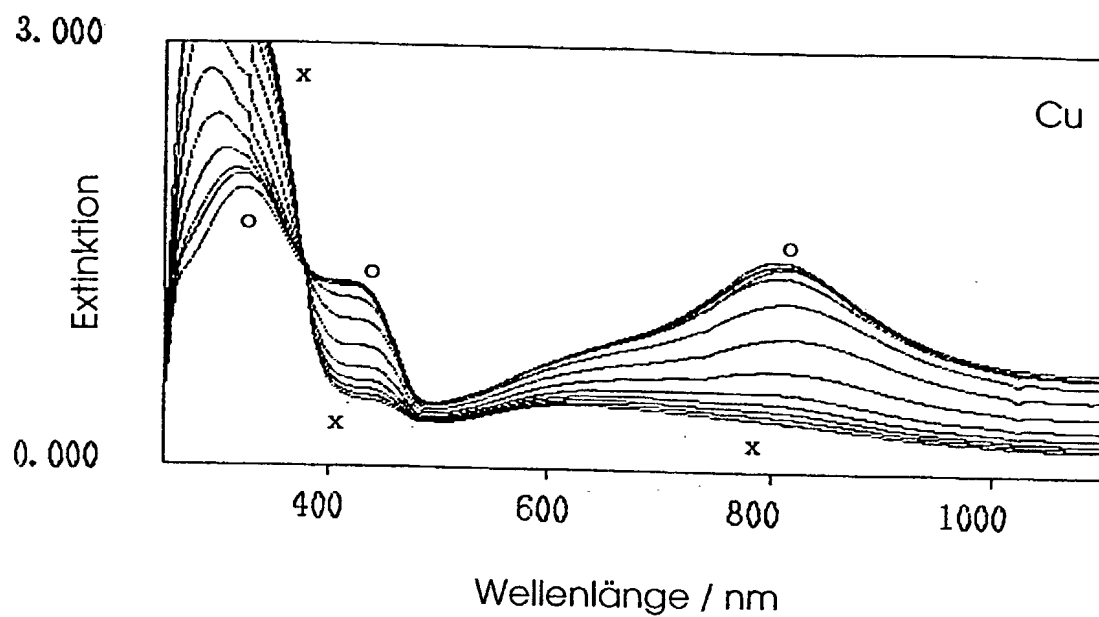
9. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß

- (a) eine Dispersion von intrinsisch leitfähigem Polymer mit dem ausgewählten Metall in elementarer Form in Kontakt gebracht wird, wobei
- (b) das Dispersionsmedium bewegt wird, um einen Stoffaustausch an der Grenzfläche zwischen Metall und Dispersion zu gewährleisten, und
- (c) die Dispersion so lange mit dem Metall in Kontakt gebracht wird, bis sich die Metall-Polymer-Verbindung gebildet hat.

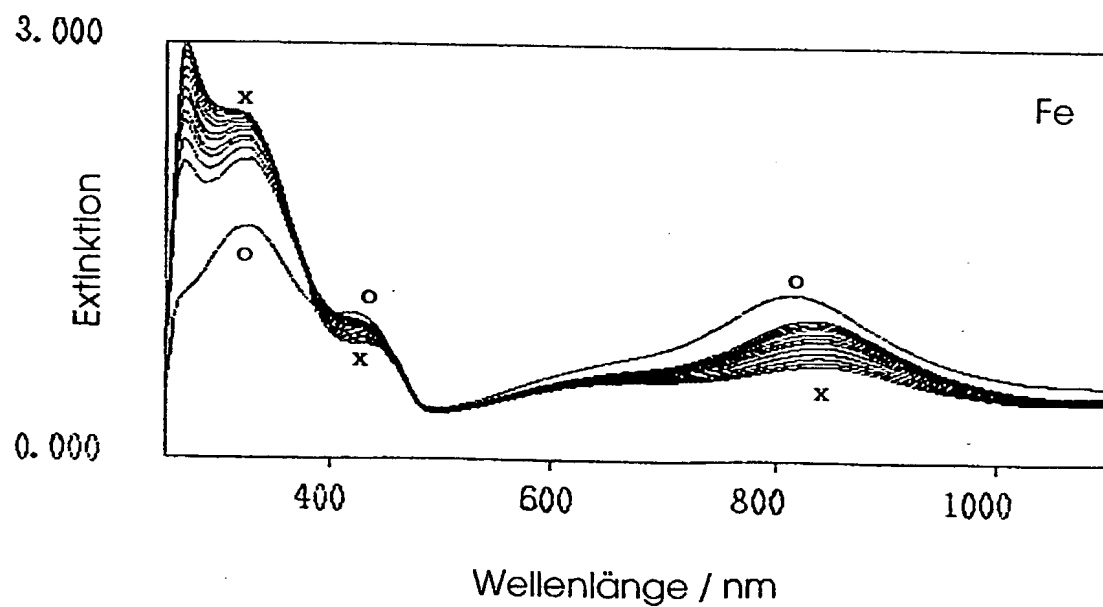
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß in (b) das Dispersionsmedium gerührt wird oder an dem Metall vorbeiströmt.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß in (c) die Dispersion für eine Dauer von 0,1 bis 10.000 min mit dem Metall in Kontakt gebracht wird.
12. Verfahren zur Herstellung der Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß eine Dispersion einer reduzierten Form des intrinsisch leitfähigen Polymers mit Ionen des ausgewählten Metalles in Kontakt gebracht wird.
13. Verwendung der Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 bei der Metallisierung von Substraten, bei der Herstellung von elektrischen Leiterplatten oder beim Schutz metallischer Gegenstände vor Korrosion.

FIGUR 1

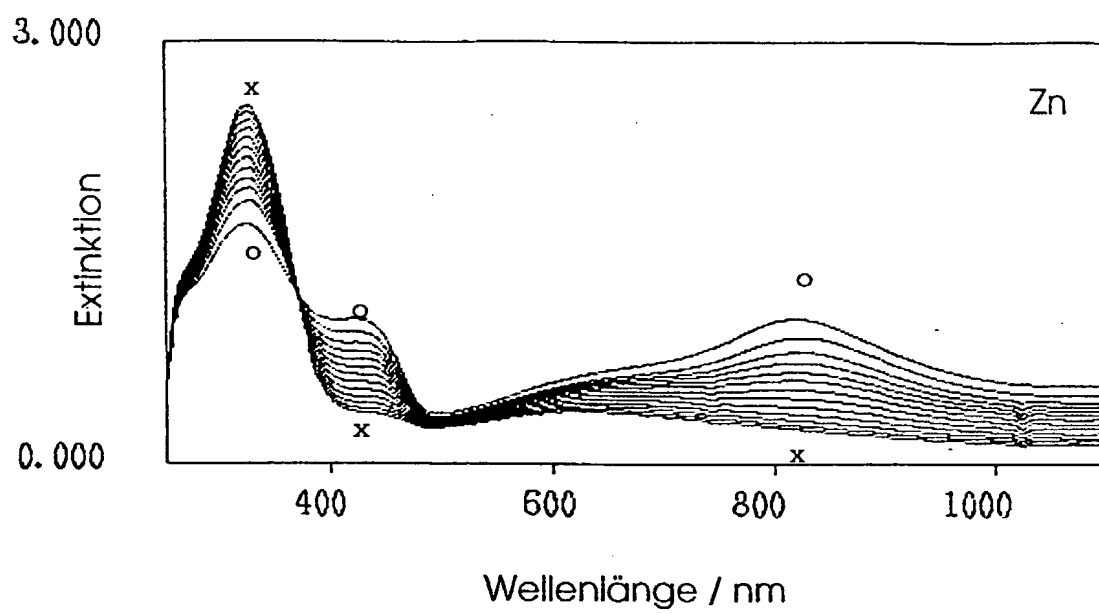


FIGUR 2

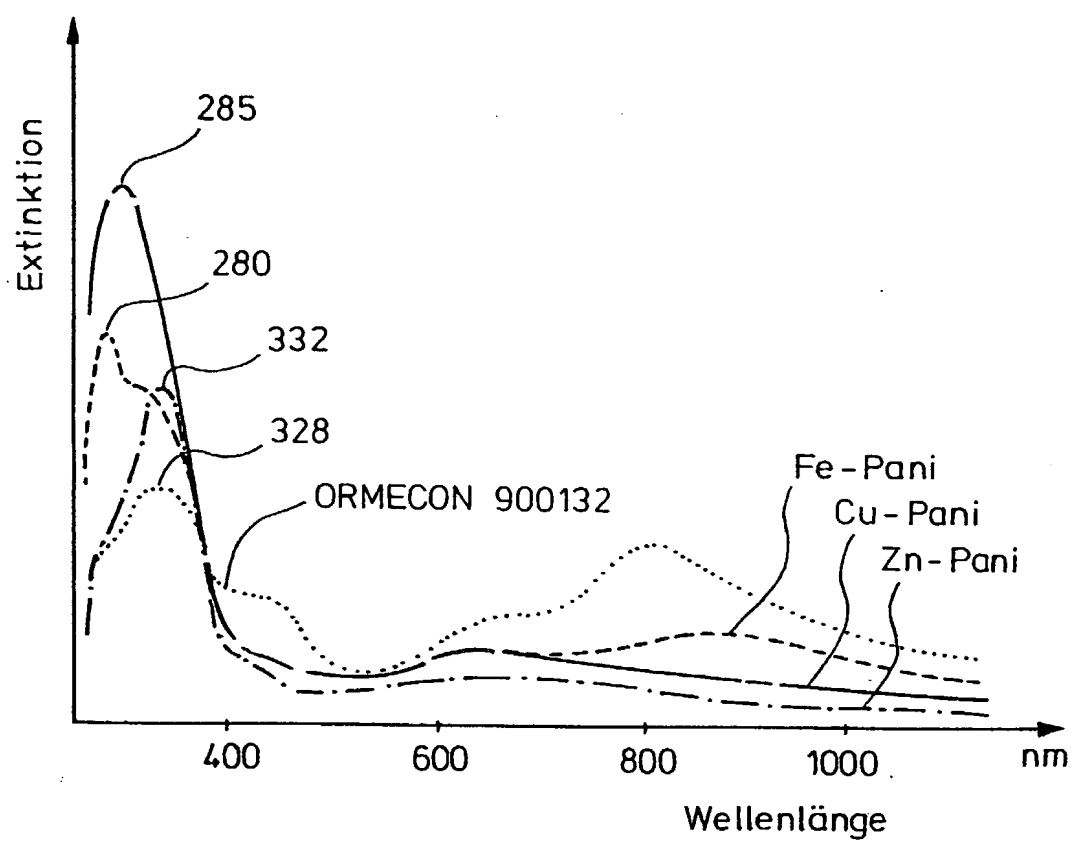




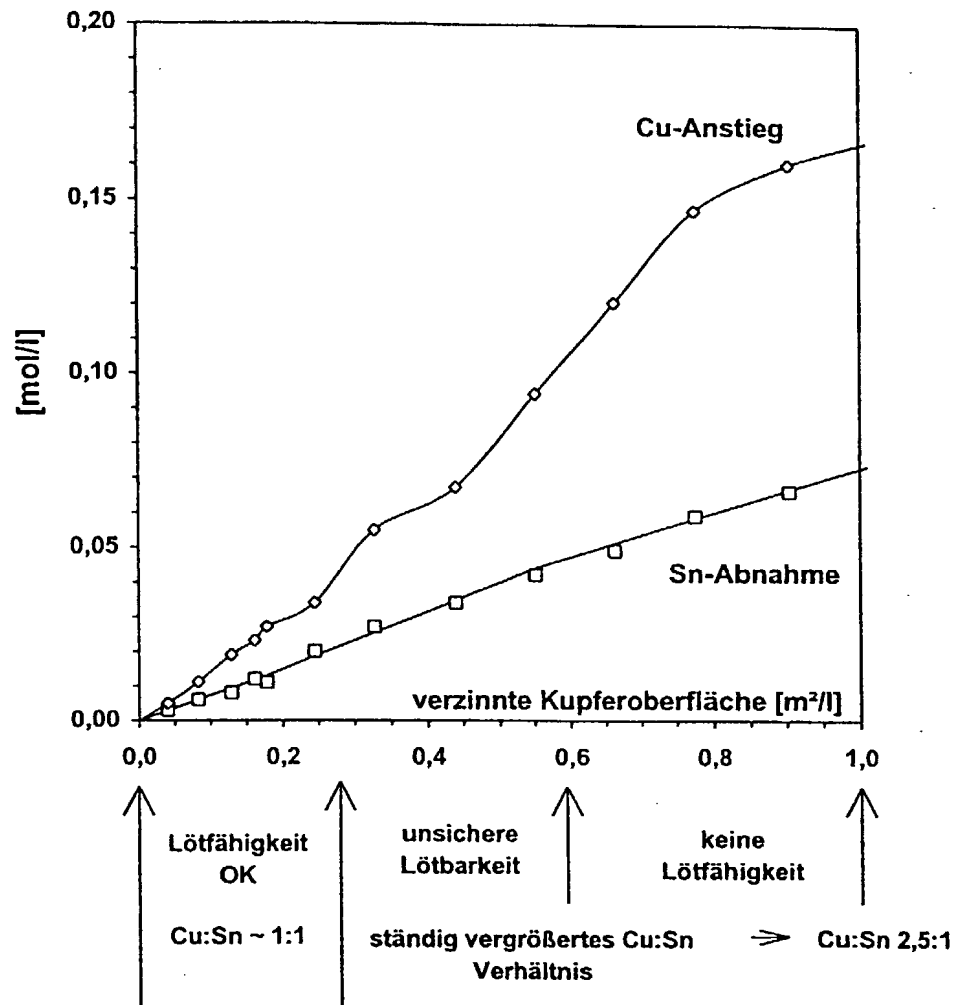
FIGUR 3



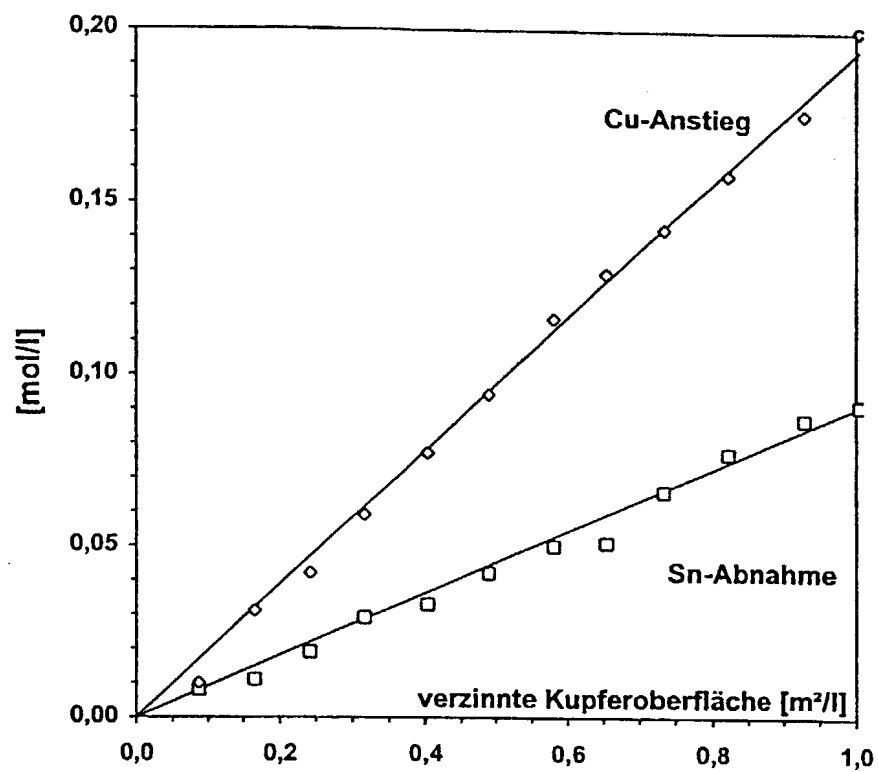
FIGUR 4



FIGUR 5



FIGUR 6



kontinuierlich lötfähig bis 1,2 m²

praktisch linear Cu:Sn = 2,2 : 1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04660

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H01B1/12 C08G73/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 H01B C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KINLEN P J ET AL: "Corrosion protection using polyaniline coating formulations" INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SYNTHETIC METALS (ICSM '96), SNOWBIRD, UT, USA, 28 JULY-2 AUG. 1996, vol. 85, no. 1-3, pages 1327-1332, XP002083652 ISSN 0379-6779, Synthetic Metals, 15 Feb. 1997, Elsevier, Switzerland see page 1328, column 2, paragraph 2	1-11, 13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 128 (C-489), 20 April 1988 & JP 62 246926 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 28 October 1987 see abstract	1-4, 9
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 November 1998

Date of mailing of the international search report

23/11/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Shade, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/04660

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN S -A ET AL: "DOPING OF POLYANILINE VIA PSEUDOPROTONATION BY AN IONIC SALT" ADVANCED MATERIALS, vol. 7, no. 5, 1 May 1995, pages 473-475, XP000533524 see the whole document	1-3,5,6, 8,12
X	SAUERLAND V ET AL: "A mass spectrometric investigation of polyaniline using photoionization" SYNTHETIC METALS, 30 SEPT. 1996, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 82, no. 3, pages 193-199, XP002083653 ISSN 0379-6779 see page 197, column 2, paragraph 2	1-3
X	NEOH K G ET AL: "Structural dependence of polyanilines on reaction medium" SYNTH MET;SYNTHETIC METALS APR 15 1991, vol. 40, no. 3, 15 April 1991, pages 341-354, XP002083654 see page 342, paragraph 3	1-3,12
X	LACHKAR A ET AL: "Metallization of polythiophenes. IV. Interaction of vapor-deposited Cu and Ni with poly 3-(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro nonyl)thio phene (P3TT)" SYNTHETIC METALS, 30 DEC. 1995, ELSEVIER, SWITZERLAND, vol. 75, no. 3, pages 195-200, XP002083655 ISSN 0379-6779 see page 200, column 1, paragraph 2	1-3
X	INOUE M B ET AL: "Complexation of electroconducting polypyrrole with copper" SYNTHETIC METALS, 1 SEPT. 1990, SWITZERLAND, vol. 38, no. 2, pages 205-212, XP002083656 ISSN 0379-6779 see figure 3	1-3
A	WO 94 27297 A (ZIPPERLING KESSLER & CO ;WESSLING BERNHARD (DE); MERKLE HOLGER JR) 24 November 1994 see the whole document	1-13

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9427297 A	24-11-1994	DE 4317010 A	24-11-1994
		AT 158891 T	15-10-1997
		CA 2162898 A	24-11-1994
		DE 59404224 D	06-11-1997
		EP 0700573 A	13-03-1996
		ES 2108443 T	16-12-1997
		JP 8510275 T	29-10-1996
		US 5720903 A	24-02-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04660

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 H01B1/12 C08G73/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01B C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	KINLEN P J ET AL: "Corrosion protection using polyaniline coating formulations" INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY OF SYNTHETIC METALS (ICSM '96), SNOWBIRD, UT, USA, 28 JULY-2 AUG. 1996, Bd. 85, Nr. 1-3, Seiten 1327-1332, XP002083652 ISSN 0379-6779, Synthetic Metals, 15 Feb. 1997, Elsevier, Switzerland siehe Seite 1328, Spalte 2, Absatz 2	1-11,13
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 128 (C-489), 20. April 1988 & JP 62 246926 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 28. Oktober 1987 siehe Zusammenfassung	1-4,9

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

23/11/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Shade, M



C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEN S -A ET AL: "DOPING OF POLYANILINE VIA PSEUDOPROTONATION BY AN IONIC SALT" ADVANCED MATERIALS, Bd. 7, Nr. 5, 1. Mai 1995, Seiten 473-475, XP000533524 siehe das ganze Dokument ----	1-3,5,6, 8,12
X	SAUERLAND V ET AL: "A mass spectrometric investigation of polyaniline using photoionization" SYNTHETIC METALS, 30 SEPT. 1996, ELSEVIER, SWITZERLAND, Bd. 82, Nr. 3, Seiten 193-199, XP002083653 ISSN 0379-6779 siehe Seite 197, Spalte 2, Absatz 2 ----	1-3
X	NEOH K G ET AL: "Structural dependence of polyanilines on reaction medium" SYNTH MET;SYNTHETIC METALS APR 15 1991, Bd. 40, Nr. 3, 15. April 1991, Seiten 341-354, XP002083654 siehe Seite 342, Absatz 3 ----	1-3,12
X	LACHKAR A ET AL: "Metallization of polythiophenes. IV. Interaction of vapor-deposited Cu and Ni with poly 3-(1,1,1,2,2,3,3,4,4,5,5,6,6-tridecafluoro nonyl)thio phene (P3TT)" SYNTHETIC METALS, 30 DEC. 1995, ELSEVIER, SWITZERLAND, Bd. 75, Nr. 3, Seiten 195-200, XP002083655 ISSN 0379-6779 siehe Seite 200, Spalte 1, Absatz 2 ----	1-3
X	INOUE M B ET AL: "Complexation of electroconducting polypyrrole with copper" SYNTHETIC METALS, 1 SEPT. 1990, SWITZERLAND, Bd. 38, Nr. 2, Seiten 205-212, XP002083656 ISSN 0379-6779 siehe Abbildung 3 ----	1-3
A	WO 94 27297 A (ZIPPERLING KESSLER & CO ;WESSLING BERNHARD (DE); MERKLE HOLGER JR) 24. November 1994 siehe das ganze Dokument -----	1-13

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. :ionales Aktenzeichen

PCT/EP 98/04660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9427297 A	24-11-1994	DE 4317010 A	24-11-1994
		AT 158891 T	15-10-1997
		CA 2162898 A	24-11-1994
		DE 59404224 D	06-11-1997
		EP 0700573 A	13-03-1996
		ES 2108443 T	16-12-1997
		JP 8510275 T	29-10-1996
		US 5720903 A	24-02-1998